BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER AMIDOPHENOLSULFONSÄUREN IV UND I.

DIPLOM-INGENIEUR
JOHANN KOOPMANN

Beiträge zur Kenntnis der Amidophenolsulfonsäuren IV und I.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Johann Koopmann
Diplom-Ingenieur
aus **Bremen.**

AGAD.
LAND.BAT.
BIBL.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: **16. Juni 1911.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0068

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schultz, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für das mir stets bewiesene Wohlwollen sowie für die reiche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Einleitung.

Im Jahre 1873 erschienen die ersten Veröffentlichungen über Amidophenolsulfonsäure von J. Post[1]) und gleichzeitig auch von Schmitt und Bennewitz[2]). J. Post stellte sie dar, als er die Gesetzmässigkeiten des Eintritts einer dritten Komponente in den Benzolkern studieren wollte. Er verglich die durch Sulfurieren von Amidophenolen hergestellten Amidophenolsulfonsäuren mit denen, die er durch Reduktion von Nitrophenolsulfonsäuren erhielt. Eine grössere Bedeutung erlangten die Amidophenolsulfonsäuren aber erst, als man ihre Verwendung zu Azofarbstoffen erkannte. Im Jahre 1878 erhielt P. Griess[3]) ein Patent auf die Entdeckung, dass die Amidophenolsulfonsäuren mit Phenolen Azofarbstoffe liefern und 1888 entdeckte K. Oehler[4]) ihre Verwendung zu Disazofarbstoffen. Trotzdem waren lange Zeit nur zwei Amidophenolsulfonsäuren bekannt geworden und erst ab 1891 wurden noch fünf Isomere entdeckt, sodass die Zahl der bekannten Amidophenolsulfonsäuren bis jetzt 7 beträgt. Die meisten der Erwartungen, die man an diese Säuren geknüpft hatte, haben sich nicht erfüllt, sie haben keine grössere Anwendung gefunden. Die zahlreichen Farbstoffe, in denen sie Verwendung gefunden hatten, sind durch andere verdrängt worden, die sie durch Echtheit und Farbenschönheit übertrafen.

Zur guten Unterscheidung und, da man längere Zeit ihre Konstitution nicht kannte, hat man die Säuren nach ihrer Entdeckung mit fortlaufenden Nummern versehen. Es sind dies:

---

[1]) J. Post B. 6, 395 Ann. 205, 49.

[2]) Schmitt und Bennewitz. J. f. pr. Ch. (2) 8, 51.

[3]) P. Griess D.R.P. 3224.

[4]) K. Oehler, D.R.P. 45994. Frdl. II. 319.

Säure I ist 4 Amidophenol 2 sulfonsäure

Darstellung 1) Beim Erwärmen von salzsaurem para Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure (Post, Ann. 205, 49).

2) Durch Erhitzen von Resorcin, Nitrobenzol und Vitriolöl auf 160—180° (Brunner u. Krämer B. 17, 1867).

3) Durch Reduktion von 4 Nitrophenol 2 sulfonsäure (Post, Ann. 205, 49).

4) Aus Phenacetin durch konzentrierte Schwefelsäure (Cohn, Ann. 309, 236).

5) Aus Chinonchlorimid und Natriumdisulfit (Schmitt und Bennewitz J. f. pr. Ch. 8, 51).

6) Durch elektrolytische Reduktion von meta Nitrobenzolsulfonsäure oder von para Nitrophenol in Schwefelsäure (Gattermann B. 27, 1938 und Noyes und Dorrance B. 28, 2351).

7) Durch Erhitzen von 4 Chlorphenol 2 sulfonsäure mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Kupferverbindungen (C. 1908, II. 1659).

Säure II ist 2 Amidophenol 4 sulfonsäure

Darstellung 1) Aus ortho Amidophenol und rauchender Schwefelsäure (Post, Ann. 205, 51).

2) Durch Reduktion von 2 Nitrophenol 4 sulfonsäure (Post, Ann. 205, 51).

Säure III ist 3 Amidophenol 4 sulfonsäure

Darstellung 1) Aus sulfonierter Metanilsäure mit Alkalischmelze (K. Oehler D. R. P. 74111 Frdl. III, 58).

Säure IV ist 3 Amidophenol 6 sulfonsäure

Darstellung 1) Aus Säure III mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade (K. Oehler D. R. P. 70788 Frdl. III, 59).

2) Aus meta Amidophenol und Schwefelsäure (J. f. pr. Ch. 73, 530).

3) Durch Reduktion von meta Nitrophenolsulfonsäure (J. f. pr. Ch. 73, 530).

4) Aus der durch Resorcindisulfonsäure mit Ammoniak erhältlichen meta Amidophenoldisulfonsäure mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Bayer & Co. D. R. P. 84143, Frdl. IV, 113).

Säure V ist 3 Amidophenol 5 sulfonsäure
Darstellung 1) Durch Erhitzen von Anilin 3,5 disulfonsäure mit Aetznatron auf 220° (D.R.P. 79120, Frdl. IV 112).

Säure VI ist 4 Amidophenol 3 sulfonsäure
Darstellung 1) Aus Nitroacetylmetanilsäure mit Alkalien bei 100° und Reduktion der Nitrophenolsulfonsäure (D.R.P. 150982 Frdl. VII, 94).

2) Aus Diazobenzolchlorid, meta Phenolsulfonsäure und Natronlauge und Reduktion des entstandenen Farbstoffes mit Zinnchlorür und Salzsäure (J. f. pr. Ch. 69, 336, Schultz und Stäble).

Säure VII ist 2 Amidophenol 5 sulfonsäure
Darstellung 1) Durch Sulfurieren von Carbonylorthoamidophenol und Verseifen der entstandenen Carbonylorthoamidophenol 5 sulfonsäure (Casella & Co. D.R.P. 197496, Frdl. IX, 148).

Die drei noch möglichen Isomeren, die die drei Komponenten in vicinal Stellung haben, sind noch nicht dargestellt worden.

Die Konstitution der Säuren III und IV war lange Zeit nicht bekannt, trotzdem sie schon vielfache Anwendung in der Technik gefunden hatten. Erst Schultz und Stäble[1]) bewiesen 1906 die Konstitution der Säure III und André[2]) 1909 die der Säure IV. Die Aufgabe nachfolgender Arbeit war nun, erstens, diesen letzten Konstitutionsbeweis zu bekräftigen und zu ergänzen, zweitens, an der Hand dieses Beweises, die Konstitution der Azofarbstoffe aufzuklären, die die Säure mit Diazobenzolchloriden gibt und nachzuprüfen, ob nicht die Säure als mittelständige Komponente in Disazofarbstoffen zu gebrauchen ist. Dann versuchte ich noch die Säure IV durch ein Anilid näher zu charakterisieren. Von der Säure I, der ich mich nachher zuwandte, versuchte ich Salze darzustellen und nachzuprüfen, ob ihre Azofarbstoffe Chromlacke zu liefern vermögen.

[1]) Schultz und Stäble B. 39, 3345.
[2]) André, Dissertation Bonn 1909.

Experimenteller Teil.

Reinigung der Säure IV.

Mein Ausgangsmaterial war eine 77 %ige Säure von der Chemischen Fabrik Griesheim-Electron. Nach vielen Vorversuchen schlug ich einen modifizierten Weg der von Oehler angegebenen und von André[1]) benutzten Methode ein. Ich löste die Säure in Soda, filtrierte und fällte dann die Amidophenolsulfonsäure mit Säure aus. Das so erhaltene Produkt war weisser als das Ausgangsmaterial, aber immerhin noch ziemlich grau und erwies sich als 85 %. Ich kochte daher diese Säure noch mit Alkohol aus und erhielt so eine schwach rötliche Säure von 91—92 %, mit der sämtliche im folgenden beschriebenen Operationen ausgeführt worden sind. Bemerken will ich noch, dass ich am Schlusse meiner Arbeit auf eine noch bessere Reinigungsmethode kam (Behandeln mit Chromsäure), die ein rein weisses Produkt liefert und insbesondere eine völlige Trennung von der Säure III, aus der die Säure IV dargestellt wird, ohne grosse Verluste erlaubt.

Im folgenden der von mir eingeschlagene Weg zur Reinigung der Amidophenolsulfonsäure IV.

100 gr Säure IV wurden in einer Lösung von 30 gr Soda in 250 ccm Wasser ohne Erwärmen gelöst und mittelst eines Faltenfilters von in Soda nicht löslichen Bestandteilen filtriert. Das braune Filtrat wurde mit 32 gr konzentrierter Schwefelsäure, die vorher mit 100 ccm Wasser verdünnt worden war, versetzt und die ausgefallene Säure mit Wasser ausgewaschen und scharf abgesaugt. Ohne weitere Trocknung wurde die Säure sodann mit 300 ccm Alkohol (96 %) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 4—5 Stunden erhitzt.

[1]) André, Dissertation Bonn 1909.

Nach dem Abfiltrieren bekam ich so ein fast weisses, etwas rötliches Produkt, das bei 110° getrocknet wurde. Der Alkohol war braun gefärbt und hinterliess nach dem Abdestillieren eine braune Schmiere. Die Ausbeute betrug 65 gr. Das Arbeiten in einer Kohlensäureatmosphäre, das André[1]) anwandte, unterliess ich, da ich fand, dass die Oxydation durch den Luftsauerstoff nur verhältnismässig langsam vor sich geht und sich deswegen dessen Umständlichkeit wenig lohnt.

Eigenschaften der Amidophenolsulfonsäure IV.

Die Säure kristallisiert aus viel Wasser in kleinen dünnen Nadeln, die sich oft drusenförmig vereinigt haben. Kristallwasser ist nicht vorhanden. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem. Alkohol und Aether lösen nicht. Sehr leicht löslich ist die Säure in Alkalien, kohlensauren Alkalien und in Ammoniak. Die alkalischen Lösungen, in denen die Säure als Salz vorliegt, sind nicht luftbeständig, sondern färben sich alsbald braun. Mineralsäuren machen die Amidophenolsulfonsäure daraus wieder frei. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung intensiv bordeauxrot. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort reduziert.

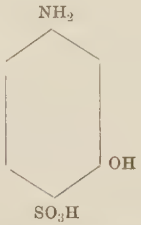
Von den Salzen der Amidophenolsulfonsäure IV habe ich das Natriumsalz dargestellt durch Auflösen der Säure in der berechneten Menge Soda. Nach erfolgtem Abdampfen erhält man braune Krusten, die man am besten aus heissem Alkohol (96 %) umkristallisiert. Beim Abkühlen erhält man dann lange Nadeln. Zu bemerken ist, dass man nach erfolgter Ausscheidung sofort filtrieren muss, da sonst bei längerem Stehen Oxydation eintritt. Ich versuchte nun möglichst grosse Kristalle zu züchten. Die grössten, die ich erhielt, bestanden aus $^1/_4$—$^1/_2$ cm langen monoklinen Prismen, die schlecht ausgebildet waren und daher für Messungen nicht genügen konnten.

Konstitution der Säure IV.

Die Konstitution der Amidophenolsulfonsäure IV ist von André[1]) aufgeklärt worden. Im folgenden versuchte ich,

[1]) André, Dissertation, Bonn 1909.

jene Arbeit zu ergänzen und den Konstitutionsbeweis zu vervollkommnen. Nach André besitzt die Amidophenolsulfonsäure IV die Formel



woraus sich ersehen lässt, dass man durch Elimination

1) der Sulfogruppe — meta Amidophenol

2) der Amidogruppe — ortho Phenolsulfonsäure

bekommen muss. Dafür, dass dies der Fall ist, bilden die folgenden Experimente die Belege.

A) Abspaltung der Sulfogruppe:

1) durch trockene Destillation mit Kalk:

10 gr Amidophenolsulfonsäure IV wurden mit 10 gr gelöschtem Kalk innig vermengt und aus einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen. In die Vorlage ging ein gelbes Oel über, das bald zu Kristallen erstarrte. In der Retorte blieb eine kohlige Masse zurück, die ersehen liess, dass ein grosser Teil der Säure sich zersetzt hatte. Die Kristallmasse wurde abgepresst, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Ich erhielt so dünne gelbe Nadeln, oft in Drusenform vereinigt, die bei 121° schmolzen, dem Schmelzpunkte des meta Amidophenols. Die Ausbeute betrug nur 1 gr

2) Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck:

5 gr Amidophenolsulfonsäure IV wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure vier Stunden im Bombenrohr auf genau 180° erhitzt. Die Einhaltung der Zeit und der genauen Temperatur ist wichtig, da sonst leicht starke Kohlung eintritt. André erhitzte sieben Stunden; nach meinen Versuchen erwies sich diese Zeit als zu lang, da durch längere Einwirkung ein starker Zerfall eintritt, der sicher auch die

schlechte Ausbeute (André erhielt aus 10 gr Säure IV nur 2 gr Amidophenol) bewirkt hatte. Ich erhielt eine dunkelbraungefärbte Flüssigkeit, die ich mit Natriumbikarbonat neutralisierte. Ich filtrierte alsdann die Flüssigkeit und schüttelte sie zweimal mit Aether aus. Die ätherische Lösung trocknete ich mit Natriumsulfat und destillierte dann den Aether ab. Es hinterblieb ein gelbes Oel, das bald erstarrte und aus Toluol umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 2 ¼ gr. Den Schmelzpunkt bestimmte ich zu 120°, der sich mit demjenigen des meta Amidophenols deckt. Die geringe gelbliche Färbung der Kristalle war trotz vieler Umkristallisationen nicht zu entfernen.

Zur Kontrolle stellte ich das Monoacetat des Amidophenols dar. Ich brachte 1 gr Amidophenol mit 1 gr Essigsäureanhydrid zusammen. Es trat sofort Verflüssigung und Erwärmung ein. Nach einiger Zeit schied sich das Acetat in weissen Kristallnadeln unter vollkommener Erstarrung aus. Die Kristalle wurden abgepresst und aus Wasser mehrmals umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt kristallisierte in weissen, filzigen, seideglänzenden Nadeln, sehr oft in Drusen vereinigt. Die Ausbeute war 1 gr, der Schmelzpunkt betrug 145°. Dieser Schmelzpunkt stimmte ungefähr überein mit dem des Monoacetats des meta Amidophenols. Die Schmelzpunktdifferenz mit den Angaben von Jcuta[1]), der den Schmelzpunkt bei 148—149° angibt, erklärte André[2]) damit, dass er glaubt, eine geringe Menge von Diacetataminophenol hätte sich gebildet. Ich glaube eher, dass sich die Angaben von Jcuta auf einen corrigierten Schmelzpunkt beziehen, da ich nach zehnmaligem Umkristallisieren noch immer den Schmelzpunkt 145° erhielt und die Bildung von Diacetat erst bei höherer Temperatur erfolgt.

B) Abspaltung der Amidogruppe.

Zwecks Abspaltung der Amidogruppe stellte ich zuerst die Diazoverbindung der Amidophenolsulfonsäure IV dar, deren Darstellung ich in der Dissertation von André[2]) fand.

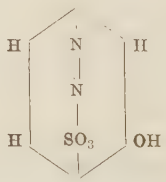
[1]) Jcuta Am. 15, 41.

[2]) André, Dissertation Bonn 1909.

Diazotierung der Säure IV.

Ich löste 30 gr Säure IV in 10 gr Soda und 300 ccm Wasser und fällte die Säure wieder mit Salzsäure aus. Dann gab ich 35 ccm Salzsäure hinzu und diazotierte unter Eiskühlung und Rühren mit 150 ccm einer Lösung von 70 gr Natriumnitrit in 1000 ccm Wasser. Die schwachrötliche Färbung der Säure schlug sofort in hellgelb um. Die ausgefallene Diazoverbindung wurde abgesaugt und auf Tonteller getrocknet. Die Ausbeute betrug 25 gr. Die Diazoverbindung ist in frischem Zustande rein gelb und zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Im trocknen Zustande ist sie nur sehr wenig explosiv, sodass sie auch ohne Gefahr in grösseren Mengen dargestellt werden kann, trocken aufbewahrt, zersetzt sie sich sehr wenig und bekommt erst nach monatelangem Lagern eine rötliche Färbung. Trocken erhitzt, verpufft sie nicht, sondern zersetzt sich unter Zurücklassung von Kohle. Mit Alkalien versetzt, kuppelt sie mit sich selber unter Bildung eines braunroten Farbstoffes.

Trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, sie in analysenreinem Zustande zu erhalten, dazu scheint ihre Beständigkeit nicht auszureichen, auch scheint bei der Bildung ein geringer Teil der Amidophenolsulfonsäure unangegriffen zu bleiben. Die Formel von André $C_6 H_5 O_4 N_2 S Cl$ scheint auf einem Irrtum zu beruhen, da nach meinen Untersuchungen die Diazoverbindung überhaupt kein Chlor enthält. Vielmehr scheint die Diazoverbindung die folgende Konstitution zu besitzen:



da die Amidogruppe und die Sulfogruppe in Parastellung zu einander stehen, analog der Diazoverbindung der Sulfanilsäure.

André gelangte auf folgendem Wege zur ortho Phenolsulfonsäure.

Darstellung der Hydrazinphenolsulfonsäure und Verkochen derselben mit Kupfersulfatlösung.

Ich diazotierte 25 gr Amidophenolsulfonsäure IV auf die oben angegebene Weise und gab in die stark abgekühlte Diazoverbindung unter gutem Rühren eine abgekühlte Lösung von 35 gr Zinnchlorür in 250 gr verdünnter Salzsäure. Die hellgelbe Farbe der Diazoverbindung schlug in weiss um, es hatte sich die Hydrazinphenolsulfonsäure abgeschieden. Ich erhielt eine etwas klebrige schlecht filtrierbare Substanz, die ich auf Tonteller abpresste. Ein Teil wurde aus Wasser umkristallisiert und ergab dann eine weisse filzige Kristallnadelmasse. Mit Benzaldehyd zusammengebracht gab die Hydrazinphenolsulfonsäure ein weissgelbes, kristallinisches, mit Salicylaldehyd ein gelbes Hydrazon.

Den übrigen Teil der Hydrazinphenolsulfonsäure löste ich in möglichst wenig Wasser und gab zu der kochenden Lösung solange eine 10%ige Kupfersulfatlösung, bis keine Stickstoffentwicklung mehr eintrat und die blaugrüne Farbe der Lösung bestehen blieb. Das metallisch ausgeschiedene Kupfer wurde abfiltriert und das in Lösung gegangene mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs neutralisierte ich mit Kaliumkarbonat, bis Congopapier nicht mehr gebläut wurde und dampfte ein. Den Rest des Wassers entzog ich über Schwefelsäure im Vakuum. Den verbleibenden festen Rückstand zog ich zweimal mit 70% Alkohol aus und destillierte dann den Alkohol ab. Es hinterblieb eine braune Kristallmasse, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 238° zeigte, der mit dem des orthophenolsulfonsauren Kaliums ziemlich übereinstimmte. Die Ausbeute betrug nur 2 gr.

Da die Ausbeute an phenolsulfonsaurem Kalium nach diesem Verfahren sehr schlecht war (es wurden nur 7% der Theorie erhalten), versuchte ich auf dem von André zuerst angewandten, dann aber als aussichtslos verlassenen Wege, durch Verkochen der Diazoverbindung mit Kupferpulver, zu besseren Resultaten zu gelangen.

Behandeln der Diazoverbindung mit Alkohol und Kupferpulver.

André kochte die Diazoverbindung der Amidophenolsulfonsäure IV längere Zeit am Rückflusskühler mit Alkohol und Kupferpulver. Ich konnte bestätigen, dass auf diese Weise starke Harz- und Schmierenbildung eintritt. Die Ursache dafür vermutete ich in der zu hohen Temperatur der Reaktion. Schon einige Vorversuche liessen erkennen, dass die Reaktion heftig bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Diazoverbindung und Alkohol einsetzt, so wie das Kupferpulver zugegeben wird und dass, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird, die Harz- und Schmierenbildung wesentlich sich vermindert.

Ich gelangte schliesslich zu folgendem Verfahren, das gute Resultate gab.

Ich brachte 30 gr Diazoverbindung mit 100 ccm absolutem Alkohol und 5 gr Kupferpulver in einem Kolben zusammen. Momentan trat eine heftige Stickstoffentwicklung ein unter starker Wärmeabgabe, sodass ich bald kühlen musste, um die Temperatur nicht über 40° steigen zu lassen. Die Temperatur von 40° fand ich nach vielen Versuchen als die günstigste, um einerseits die Reaktion nicht zu sehr zu mässigen, andererseits die Harzbildung, die bei höherer Temperatur eintritt, möglichst zu unterdrücken. Neben Stickstoff entwich in grossen Mengen Acetaldehyd, der an seinem intensiven Geruch leicht zu erkennen war, und der bewies, dass die Reduktion des Alkohols erfolgte, demnach sich die Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff vollzog. Nachdem sich die Diazoverbindung gelöst hatte, filtrierte ich vom Kupferpulver ab und verdünnte die Lösung mit 200 ccm Wasser. Das in Lösung gegangene Kupfer fällte ich alsdann mit Schwefelwasserstoff aus, wobei es sich nicht vermeiden liess, dass etwas Mercaptan, kenntlich am Geruch, gebildet wurde. Nach der Filtration des Kupfersulfids erwärmte ich einige Zeit zwecks Entfernung des Schwefelwasserstoffs und versetzte dann solange mit Baryumkarbonat, bis Congopapier nicht mehr gebläut wurde. Ich filtrierte dann die Lösung und dampfte ziemlich stark ein. Aus der eingedampften Lösung schieden sich derbe, warzen-

förmige Krystalle ab, die fest an der Wand der Schale hafteten. Sie waren leicht bräunlich gefärbt, konnten aber durch Abpressen auf Tonteller und einmaliges Umkristallisieren aus Wasser leicht weiss erhalten werden. Aus der Mutterlauge kristallisierte nach abermaligem Eindampfen ein zweiter Teil aus, der zwar unreiner war, aber durch scharfes Abpressen auf Tonteller und Umkristallisieren auch gereinigt werden konnte. Die Ausbeute betrug 25 gr. Eisenchlorid zu der Lösung gab eine intensive Violettfärbung.

Die Analyse ergab

0,3258 gr bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,1568 gr Ba SO_4

Gefunden 28,3% Ba

Berechnet für $(C_6H_5O_4S)_2Ba$ 28,4% Ba

Das Aussehen der abgeschiedenen Kristalle und die charakteristische Art des Auskristallisierens sowie die Analyse ergaben mit Sicherheit, dass hier das basische Baryumsalz der ortho Phenolsulfonsäure vorlag, wie es von I. Obermiller[1]) auf anderem Wege erhalten worden war.

Zwecks Ueberführung des Baryumsalzes in das Kaliumsalz löste ich 20 gr Baryumsalz in 100 ccm Wasser, erhitzte zum Sieden und gab eine kochende Auflösung von 7 gr Kaliumsulfat hinzu. Sofort schied sich alles Baryum als Baryumsulfat ab, welches dann abfiltriert wurde. Nach starkem Eindampfen des Filtrates schieden sich nach längerem Stehen leicht bräunliche Kristallmassen aus, die abgesaugt und wegen einer geringen anhaftenden braunen Schmiere auf Tonteller abgepresst wurden. Die Ausbeute betrug 11 gr Kaliumsalz. Eine geringe Menge wurde zwecks Bestimmung des Schmelzpunktes umkristallisiert. Den Schmelzpunkt erhielt ich zu 240°. Nach den Angaben von Barth und Senhofer[2]) ist dieser Schmelzpunkt genau derjenige des Kaliumsalzes der ortho Phenolsulfonsäure, während I. Obermiller[1]) dafür 255—260° angibt. Das Kaliumsalz der meta Phenolsulfonsäure (S. P. 200—210°)[2]) oder der para Phenolsulfonsäure (S. P. 325—330°)[1]) kann aber dem Schmelzpunkt nach nicht vorliegen.

[1]) I. Obermiller, B. 40, 3643.

[2]) Barth und Senhofer B. 9, 973.

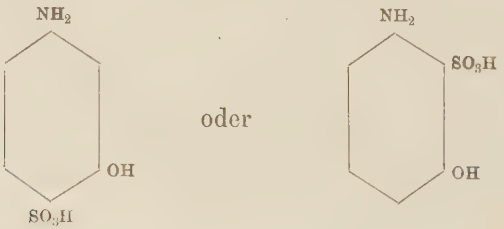
Darstellung des Acetylphenolsulfonsäurechlorids.

André führte dann das Kaliumsalz der Phenolsulfonsäure noch nach Angaben von Anschütz und Frl. Zymandl in das Acetylphenolsulfonsäurechlorid über.

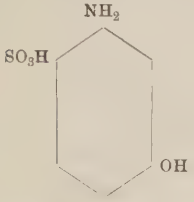
Ich erhitzte 5 gr phenolsulfonsaures Kalium mit 5 gr Essigsäureanhydrid fünf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde die Kristallmasse auf Tonteller abgepresst und 2 Stunden lang im Vakuum im Phosphorpentoxyd-Exsikkator getrocknet. Ich erhielt leicht bräunliche Kristalle. Ausbeute 5 gr. Sofort nach dem Trocknen wurde das leicht zersetzliche acetylphenolsulfonsaure Kalium mit 5 gr Phosphorpentachlorid vermischt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 5 Stunden erhitzt. Auf dem Rückflusskühler war, um Feuchtigkeit abzuhalten, ein Phosphorpentoxydrohr aufgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion goss ich die Flüssigkeit in Eiswasser, wo sich bald feste Produkte abschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin erhielt ich eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 72—73°, also denselben, den Anschütz und Frl. Zymandl für das Acetylphenolorthosulfonsäurechlorid (S. P. 73—74°) angeben. Die ortho Stellung der Phenol- und Sulfogruppe in der Amidophenolsulfonsäure IV ist hierdurch mit allergrösster Sicherheit festgestellt.

C) Versuche zur Ueberführung in ein Trioxybenzol.

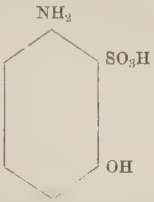
Im Vorhergehenden konnte ich feststellen, dass in der Amidophenolsulfonsäure IV die Amidogruppe zur Phenolgruppe in meta, die Sulfogruppe zur Phenolgruppe in ortho-Stellung sich befinden. Es gibt demnach nur noch zwei Möglichkeiten für die Konstitution



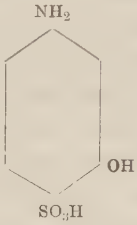
wenn auch für die zweite Formel wenig Wahrscheinlichkeit besteht, da man wohl kaum annehmen kann, dass aus



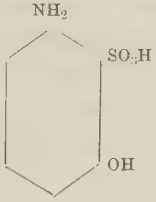
durch Umlagerung (mittelst Schwefelsäure) [1])



entsteht. Wenn es mir gelingen würde, die Amidophenolsulfonsäure in ein Trioxybenzol zu verwandeln, so hätte ich die Konstitution sicher gelöst. Es müsste also entweder Oxyhydrochinon oder Pyrogallol entstehen. Eine Identifizierung des Oxyhydrochinons ist von vornherein wegen seiner leichten Zersetzlichkeit wenig wahrscheinlich, anders dagegen beim Pyrogallol, das im allgemeinen ziemlich beständig ist. Ich versuchte nun, wenn Oxyhydrochinon nicht festzustellen wäre und dennoch die Formel



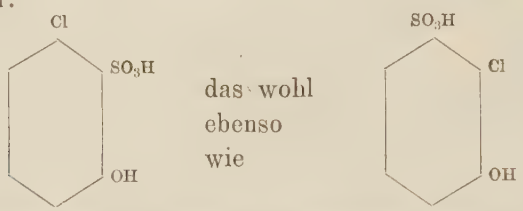
vorliegen sollte, wenigstens kein Pyrogallol zu finden. Sollte die Konstitution aber



sein, so müsste ich mit allergrösster Wahrscheinlichkeit Pyrogallol bekommen, wenn ich nach einem von Petersen und Bahr-Predari [2]) beschriebenen Verfahren arbeiten würde, die aus orthochlorphenolmetasulfonsaurem Kalium durch Kali-

[1]) D.R.P. Nr. 70788 Frdl. III, 59.
[2]) Ann. 157, 136.

schmelze Pyrogallol bekommen hatten. Nachdem ich die Amidogruppe durch Chlor ersetzt hätte, würde ich das folgende Produkt haben:



durch Kalischmelze in Pyrogallol übergehen würde, wenn die drei Komponenten in der Amidophenolsulfonsäure IV vicinal ständen. Im Falle, dass ich kein Pyrogallol bekäme, müssten die drei Komponenten unsymmetrisch stehen.

Ersatz der Amidogruppe durch Chlor.

Ich versuchte zuerst die Umwandlung nach der Sandmeyerschen Reaktion über die Diazoverbindung in Gegenwart von Kupferchlorür.

Ich brachte 10 gr auf schon oben beschriebene Weise dargestellte Diazoverbindung mit 2 gr Kupferchlorür und 50 ccm Salzsäure zusammen. Sofort setzte die Reaktion sehr stürmisch unter Wärmeentwicklung ein, so dass ich kühlen musste, um die Temperatur der Reaktion nicht über 30° steigen zu lassen, damit eine Schmierenbildung, wie sie ja fast bei jeder Reaktion mit der Amidophenolsulfonsäure IV auftritt, möglichst verhindert würde. Nachdem die Diazoverbindung sich gelöst hatte, dampfte ich auf dem Wasserbade mehrmals bis auf ein Viertel der Lösung unter jedesmaligem Wasserzusatze ein, um den grössten Teil der Salzsäure zu vertreiben. Hierbei schied sich ein Teil des Kupferchlorürs als weisses Pulver aus, das ich abfiltrierte. Im Filtrat fällte ich das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus und filtrierte dann davon ab. Das saure Filtrat wurde nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Kaliumkarbonat neutralisiert, bis Congopapier nicht mehr gebläut wurde und alsdann eingeengt. Nach dem Erkalten schieden sich braune Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren und Abpressen auf Tonteller hellgrau wurden und die sich als chlor-

haltig und stickstofffrei erwiesen. Die Ausbeute schmolz durch das Umkristallisieren auf ein Minimum zusammen. Ich verliess deshalb dieses Verfahren und wandte mich nun einer variierten Sandmeyerschen Reaktion zu.

Ich gab zu 30 gr Diazoverbindung der Amidophenolsulfonsäure IV 150 ccm konzentrierte Salzsäure und setzte dann Kupferpulver hinzu, wobei ich die Temperatur der Reaktion zwischen 20—30° hielt. Eine stürmische Stickstoffentwicklung trat auch bei dieser Anordnung unter gleichzeitiger starker Wärmeentwicklung auf. Nach dem Lösen der Diazoverbindung filtrierte ich vom unangegriffenen Kupferpulver ab und dampfte das Filtrat zwecks Entfernung des grössten Teiles der Salzsäure unter jedesmaligem Wasserzusatz wiederholt ein. Alsdann fällte ich das in Lösung gegangene Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus und filtrierte vom ausgeschiedenen Kupfersulfid ab. Nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs neutralisierte ich mit Kaliumkarbonat, bis Congopapier nicht mehr gebläut wurde und dampfte die Lösung stark ein. Aus der eingeengten Lösung schieden sich nach einigem Stehen hellgraue Kristalle ab, die abgesaugt und auf Tonteller abgepresst wurden. Sie erwiesen sich als chlorhaltig und stickstofffrei. Kaltes Wasser löste sie leicht, heisses sehr leicht, Alkohol nicht. Zwecks Reinigung wurden sie aus Wasser mittels Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so lange dünne Nadeln, die über Schwefelsäure im Exsikkator verwitterten und dann in ein rein weisses Pulver zerfielen.

Die Analyse ergab:

0,1837 gr bei 105° getrocknete Substanz gaben 0,1067 gr Ag Cl

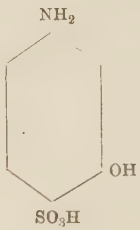
Gefunden	14,36 % Chlor
Berechnet für $C_6H_4O_4SClK$	14,40 % Chlor

Das Produkt erwies sich also der Analyse nach als das gesuchte chlorphenolsulfonsaure Kalium. Die Ausbeute betrug 19 gr, also erheblich besser als nach der ersten Methode.

Kalischmelze.

In einem Nickeltiegel schmolz ich 40 gr Kaliumhydrat mit 10 ccm Wasser und gab bei 160° nach und nach 10 gr chlorphenolsulfonsaures Kalium hinzu. Die Schmelze nahm

unter Schäumen eine braungelbe Farbe an. Als die Temperatur auf 175° gestiegen war, unterbrach ich den Prozess. Nach dem Erkalten nahm ich die Schmelze mit Wasser auf, neutralisierte und filtrierte die Lösung. Dann schüttelte ich das Filtrat dreimal mit Aether aus, vereinigte die Aetherauszüge und trocknete sie mit entwässertem Glaubersalz. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein nach Phenol riechendes Oel, das sich als chlor- und schwefelfrei erwies, sodass also sicher eine Abspaltung der Gruppen stattgefunden hatte. Die Ausbeute war sehr schlecht, ich wiederholte deshalb nochmals den Prozess mit weiteren 10 gr chlorphenolsulfonsaurem Kalium. Die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes wurde mit wenig Eisenchlorid erst blau, dann braun, auf Zusatz von etwas Soda schwachrosa, salpetrige Säure bräunte nicht. Die Reaktionen deuten mehr auf ein Vorhandensein von Oxyhydrochinon als von Pyrogallol. Ich unterwarf nun das Reaktionsprodukt der Sublimation zwischen Glasschalen. Bei über 300° destillierte unter starker Zersetzung ein flüssiger Körper über, der auch nach dem Erkalten flüssig blieb; von einer Sublimation war nichts wahrzunehmen. Ich musste also daraus den Schluss ziehen, dass in dem Reaktionsprodukt kein Pyrogallol vorhanden war, dass also die Stellung der drei Komponenten in der Amidophenolsulfonsäure IV unsymmetrisch ist und der Säure deshalb die Formel



zukommen muss.

Darstellung des Anilids der Amidophenolsulfonsäure IV.

Da von den Amidophenolsulfonsäuren I [1]), II [2]) und VI [3]) ein Anilid bekannt ist, so versuchte ich auch von der Säure IV ein Anilid darzustellen.

Ich erhitzte 3 gr Amidophenolsulfonsäure IV mit 3 gr Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler bei 110° bis 120° auf dem Sandbade. Es trat bald Verflüssigung der Masse unter Salzsäureentwicklung ein. Nach einer Stunde liess ich erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer dunkelgefärbten Masse erstarrte, in der man wohl das Chlorid annehmen darf. Eine Probe davon in Wasser gelöst, gab sofort Salzsäureentwicklung und Abscheidung von Amidophenolsulfonsäure. Ich versetzte nun das Chlorid mit 5 gr Anilin, wobei sofort eine heftige Reaktion eintrat. Es entstand ein fester etwas dunkel gefärbter Körper. Zur Beendigung der Reaktion erhitzte ich noch eine Stunde auf dem Wasserbade und liess dann erkalten. Das feste Reaktionsprodukt löste ich in Alkohol und gab zu der intensiv violett gefärbten Lösung Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins. Durch Zusatz von Wasser fiel das Anilid mit weisser, schwach violetter Farbe aus, wurde auf Tonteller abgepresst und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug 3 gr. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich leider (wie bei Säure VI) keine analysenreine Substanz, da immer Zersetzung unter starker Violettfärbung eintrat. Das Anilid ist ausser in Alkohol in Aetzalkalien löslich, in kohlensauren Alkalien aber unlöslich, woraus man den Schluss ziehen kann, dass die Sulfogruppe gebunden wurde und nur die Phenolgruppe zur Salzbildung noch fähig blieb. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzte sich das Anilid bei 160—170°, um dann bei 198° zu einer violetten Flüssigkeit zu schmelzen.

---

[1]) Post, Ann. 205, 58.
[2]) Post, Ann. 205, 62.
[3]) G. Schultz und R. Stäble, J. f. pr. Ch. 69, 337.

Darstellung von Azofarbstoffen mit Amidophenolsulfonsäure IV als Componente.

Diazotiertes Anilin + Säure IV.

Ich löste 5 gr Anilin in 15 gr konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser und versetzte unter Eiskühlung solange mit einer Lösung von 5 gr Natriumnitrit in 15 ccm Wasser, bis salpetrige Säure frei auftrat. Diese Lösung liess ich dann langsam in eine gekühlte Lösung von 10 gr Säure IV, 15 gr calcinierte Soda und 250 ccm Wasser unter gutem Rühren eintropfen. Sofort wurde ein gelbbrauner Farbstoff gebildet. Ich liess zwecks vollkommener Kuppelung noch drei Stunden rühren und erhitzte dann zum Sieden. Die siedende Flüssigkeit wurde heiss filtriert. Auf dem Filter blieb ein brauner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Körper zurück, der wahrscheinlich durch Rückbildung entsteht und dessen Identifizierung noch der Aufklärung bedarf. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten der Farbstoff zum Teil in schönen Kristallen aus. Der noch gelöste Teil wurde mit Kochsalz ausgesalzen.

Der Farbstoff bildet wohl ausgebildete braungelbe Kristalle, er ist leicht in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung ist gelb, auf Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in Carminrot um, auf Zusatz von Natronlauge in Gelb, das dunkler nuanciert ist. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braun, beim Verdünnen mit Wasser wieder gelb werdend. Wolle wird in 5% schwefelsaurem Bade bräunlich gelb gefärbt. Säurezusatz verändert die Farbe auf der Faser in braunrot.

Kugel[1]) hat gefunden, dass bei der Darstellung des Farbstoffs diazotiertes Anilin + Amidophenolsulfonsäure III es gleichgültig bleibt, ob die Kupplung in kohlensaurer oder in ätzalkalischer Lösung vorgenommen wird, es entsteht immer der Farbstoff $C_{12}H_{10}N_3O_4SNa$. Die Phenolgruppe wird demnach nicht abgesättigt, wie man in ätzalkalischer Lösung erwarten sollte.

Als ich Amidophenolsulfonsäure IV mit diazotiertem Anilin in einer Lösung von Natriumhydroxyd kuppelte, erhielt ich einen viel dunkleren braunen, in Wasser bedeutend leichter löslichen Farbstoff, der ausgesalzen werden musste. Ich konnte deshalb vermuten, dass bei der Amidophenolsulfonsäure IV die Phenolgruppe bei der ätzalkalischen Kupplung abgesättigt wird.

Eine Analyse bestätigte dieses.

0,9743 gr Farbstoff + Kochsalz gaben 0,5738 gr Ag Cl. Der Farbstoff enthielt demnach 24,01% Na Cl.

1,4688 gr Farbstoff + Kochsalz gaben 0,8866 gr Na_2SO_4. Daraus berechnet sich der Natriumgehalt des Farbstoffes

zu 13,3%

Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4SNa_2$ 13,6% Na.

Dieser charakteristische Unterschied zwischen den beiden Amidophenolsulfonsäuren III und IV ist wohl in der Stellung der Phenol- zur Sulfogruppe begründet, die bei der Säure III in para, bei der Säure IV in ortho Stellung stehen.

Diazotierte Sulfanilsäure + Säure IV.

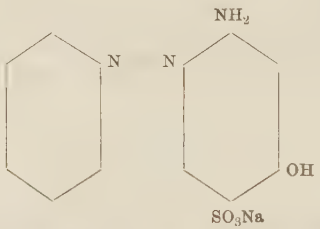
Ersetzt man das Anilin durch Sulfanilsäure bei der Darstellung des Azofarbstoffes, so erhält man einen in Wasser leichtlöslichen orangeroten Farbstoff. Die wässrige Lösung ist orangerot, auf Zusatz von Salzsäure rot, durch Natronlauge gelb werdend. Die Färbung von Wollfasern ist schwachgelb, die durch Salzsäure in ein stumpfes Rot übergeht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün, beim Verdünnen mit Wasser rot werdend.

[1]) Kugel, Dissertation München 1911.

Konstitution des Azofarbstoffs.

Um festzustellen, wo die Kupplung bei der Amidophenolsulfonsäure IV erfolgt, reduziere ich den Azofarbstoff. Da die Reduktion in saurer Lösung ausgeführt wird, so wählte ich den Farbstoff diazotiertes Anilin + Säure IV, um durch eine Ausscheidung des bei der Darstellung des Azofarbstoffs diazotierten Körpers bei der Abscheidung der gebildeten Diamidophenolsulfonsäure nicht gestört zu werden. Der Theorie nach müsste die Kupplung in para Stellung zur Phenolgruppe erfolgt sein, da nur diese eine para Stellung frei ist, die Azogruppe müsste demnach in ortho Stellung zur Amidogruppe stehen und ich demnach eine ortho Diamidophenolsulfonsäure bekommen.

Die Formel des Farbstoffes müsste also der Theorie nach sein



Als Reduktionsmittel wandte ich Zinnchlorür und Salzsäure nach der Methode von O. N. Witt[1]) an, da hierbei Ausscheidungen von Zinndoppelsalzen vermieden werden und ein reines Reduktionsprodukt resultiert.

Reduktion des Farbstoffes und Darstellung einer Diamidophenolsulfonsäure.

Ich löste 5 gr Farbstoff in möglichst wenig kochendem Wasser und liess dann die Lösung auf 60—70° abkühlen. Unter Rühren gab ich bei dieser Temperatur 30 ccm Witt'sche Lösung (40 gr Zinnchlorür + 100 gr reine Salzsäure) hinzu. Sofort ging die Zerstörung des Farbstoffes unter fast völliger Entfärbung vonstatten. Ich liess dann wenige Stunden stehen,

[1]) O. N. Witt, B. XXI, 3471.

filtrierte und trocknete das ausgeschiedene Produkt über Schwefelsäure im Vakuum. Ich erhielt so leicht dunkel gefärbte, filzige Nadeln, die sich als chlor- und zinnfrei erwiesen und als reine Diamidophenolsulfonsäure anzusprechen waren.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Werte:

I. 0,1753 gr gaben 20,5 ccm N bei 21° und 715 mm
Erhalten 12,6% N
Berechnet 13,7% N

II. 0,1706 gr gaben 20,2 ccm N bei 21° und 717 mm
Erhalten 12,8% N
Berechnet 13,7% N

Die Differenz von 1% in den Analysen ist auf Kosten von Zersetzungsprodukten und Verunreinigungen zu setzen. Deshalb kristallisierte ich die Diamidophenolsulfonsäure aus Wasser um. Ich erhielt feine braune Nadeln, abweichend von der zuerst erhaltenen Substanz. Bei nochmaligem Umkristallisieren erhielt ich aus den braunen Nadeln ein blaues Kristallpulver, sodass ich vermuten konnte, dass Zersetzung bei den Umkristallisationen eingetreten war. Eine Analyse der braunen Nadeln bestätigte es.

0,1688 gr gaben 13,3 ccm N bei 20° und 725 mm
Erhalten 8,5% N
Berechnet 13,7% N

Fast die Hälfte des Stickstoffs hatte sich abgespalten, sodass ich meine Versuche, durch Umkristallisation ein reines Produkt zu bekommen, aufgab.

Beweis der ortho Stellung der beiden Amidogruppen.

Die durch Reduktion des Azofarbstoffes diazotiertes Anilin + Amidophenolsulfonsäure IV erhaltene Diamidophenolsulfonsäure sollte der Theorie nach die beiden Amidogruppen in ortho Stellung stehen haben. Da ortho Diamine mit Phenanthrenchinon Chinoxaline geben, so kann hiermit ein Beweis leicht geführt werden.

Ich kochte moleculare Mengen von Diamidophenolsulfonsäure und Phenanthrenchinon in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit war die Substanz fast völlig in Lösung gegangen, während sich die alkoholische Flüssigkeit hellbraun gefärbt hatte. Es musste also eine Reaktion erfolgt sein. Eine Probe davon gab mit konzentrierter Salzsäure eine blutrote Färbung, wodurch bewiesen ist, dass sich ein Chinoxalin gebildet hatte und tatsächlich eine ortho Diamidophenolsulfonsäure vorliegt.

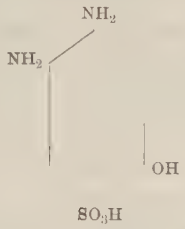
Um das Chinoxalin abzuscheiden, verdünnte ich die alkoholische Lösung mit der dreifachen Menge Wasser und fällte so eine gelbbraune Substanz aus, die in ihrem Aussehen mit einem Niederschlage von Ferrihydroxyd Aehnlichkeit zeigte. Der Körper, der sehr schlecht filtrierbar war, gab nach dem Trocknen ein gelbes Pulver, dessen Lösung in konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure blutrot war. Eine Stickstoffbestimmung gab aber viel zu niedrige Werte, weshalb wieder die Vermutung nahe liegt, dass schon Zersetzung eingetreten war. Alle Versuche, das Chinoxalin rein darzustellen, misslangen vollkommen. Ich stellte dann noch ein rotes Natriumsalz, welches in Wasser löslich, und ein gelbbraunes Baryumsalz dar, welches in Wasser unlöslich ist. Beide Salze waren nicht kristallinisch, ihre Analysen gaben zu hohe Metallwerte.

Versuch der Abspaltung der Sulfogruppe.

Zwecks Umwandlung in ein Diamidophenol erhitzte ich 2 gr Diamidophenolsulfonsäure mit 10 gr konzentrierter Salzsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 180°. Ich erhielt eine schwarze Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid intensive Rotfärbung gab. Anscheinend war starke Zersetzung eingetreten. Alle Versuche, das Diamidophenol abzuscheiden, misslangen an dessen überaus grosser Löslichkeit und Empfindlichkeit, Eigenschaften, die sich mit dem 3,4 Amidophenol decken, das wie Köhler[1]) angibt, nicht aus Wasser mit Salzsäure fällbar ist.

[1]) Köhler, J. f. pr. Ch. (2) 29, 269.

Mit allergrösster Wahrscheinlichkeit konnte ich deshalb annehmen, dass die Diamidophenolsulfonsäure die Konstitution



besitzt, demnach die Kupplung bei der Azofarbstoffdarstellung in para Stellung zur Phenolgruppe erfolgt ist.

Diazotierung des Azofarbstoffes.

Amidogruppen, die zu einer Azogruppe in ortho Stellung stehen, lassen sich gewöhnlich nicht weiter diazotieren und es erscheint deshalb ausgeschlossen, dass der Azofarbstoff diazotiertes Anilin + Amidophenolsulfonsäure IV einer weiteren Diazotierung fähig ist, da sicher die Diazogruppe in ortho Stellung zur Amidogruppe steht. Als ich aber diesen Farbstoff der Diazotierung unterwarf, konnte ich feststellen, dass abweichend von der Regel doch eine solche eintrat. Der Grund dafür scheint in der para Stellung der Sulfogruppe zur Amidogruppe zu liegen, da eine innere Bindung zwischen der neuen Diazogruppe und der Sulfogruppe eintritt. Eine Amidogruppe, die in ortho Stellung zu einer Azogruppe steht, ist demnach nur dann diazotierbar, wenn in para Stellung eine Sulfogruppe steht. Umgekehrt ist, wie Kugel[1]) an der Amidophenolsulfonsäure III nachwies, eine Amidogruppe, die in para Stellung zur Azogruppe steht und die gewöhnlich diazotierbar ist, dann nicht diazotierbar, wenn eine Sulfogruppe zu ihr in ortho Stellung steht.

Weder in der allgemeinen noch in der Patentliteratur konnte ich Angaben über die Verwendung der Amidophenolsulfonsäure IV als mittlere Komponente in Disazofarbstoffen finden.

---

[1]) Kugel, Dissertation München 1911.

Ich löste 10 gr des Farbstoffs diazotiertes Anilin + Amidophenolsulfonsäure IV in 200 ccm Wasser und gab dann 10 ccm Salzsäure hinzu. Zu dieser Lösung liess ich unter Rühren 32 ccm einer Lösung von 70 gr Natriumnitrit in 1000 ccm Wasser fliessen. Die gelbbraune Farbe des Farbstoffes schlug in rot um und in kurzer Zeit fiel ein Teil der Diazoverbindung in hochroten Kristallen aus, die abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wurden. Ein weiterer Teil konnte durch Aussalzen, aber nur unrein, erhalten werden. Die ausgefallene Diazoverbindung war chlorfrei und, wie die Analyse zeigt, sofort rein.

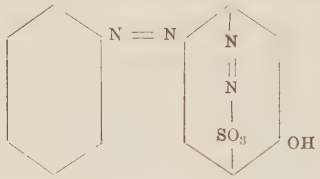
Eine Stickstoffverbindung gab folgenden Wert:

0,1634 gr Substanz gaben 27,4 ccm Stickstoff bei 20^0 und 716 mm

Gefunden 18,1% N

Berechnet für $C_{12}H_8N_4S\ O_4$ 18,4% N

Darnach kommt der Diazoverbindung die folgende Formel zu:



Möglicherweise enthält sie etwas Wasser, das ich nicht bestimmen konnte, da der Explosionspunkt bei ca. 125^0 liegt. In Lösung ist die Diazoverbindung sehr beständig, sodass zu ihrer Darstellung keine Eiskühlung notwendig ist, selbst die siedende Lösung zersetzt sich nur langsam. Mit Alkalien zusammengebracht, kuppelte sie nicht mit sich selber.

Herstellung eines Disazofarbstoffes.

Ich diazotierte 10 gr des Farbstoffs diazotiertes Anilin + Amidophenolsulfonsäure IV in der angegebenen Weise. Die so erhaltene Diazolösung liess ich zu einer Lösung von 8 gr Schäffer'schen Salz (Natriumsalz der $\beta^1\beta^3$ Naphtolsulfosäure) und 5 gr Soda und 300 gr Wasser unter gutem Rühren tropfenweise zufliessen. Die Kupplung geht nur langsam vor sich. Ich rührte dann noch drei Stunden und liess über Nacht stehen. Dann rührte ich abermals 3 Stunden und salzte dann den überaus löslichen Farbstoff mit reinem Kochsalz aus. Ich erhielt

einen rotbraunen Farbstoff, der auf Tonteller abgepresst und bei 100° getrocknet wurde. Die wässrige Lösung ist bordeauxrot. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Aenderung der Farbe des Farbstoffes. Die wässrige Lösung erleidet durch Säurezusatz keine Veränderung der Farbe. Wolle wird in 3%igem Schwefelsäurebade weinrot gefärbt, doch bleibt die Schönheit weit hinter den gebräuchlichen Farben zurück.

Oxydationsversuche mit Amidophenolsulfonsäure IV.

A) mit Chromsäure.

Ich löste 8 gr Natriumbichromat in 30 ccm Wasser, setzte dann 60 gr verdünnte Schwefelsäure hinzu und kühlte auf 0° ab. Dann gab ich in kleinen Portionen 5 gr Amidophenolsulfonsäure IV unter Rühren hinzu. Nach 20 Minuten unterbrach ich und filtrierte ab. Ich erhielt einen rein weissen Körper, der sich bei näherer Untersuchung als unveränderte Amidophenolsulfonsäure IV erwies. Die Säure war nicht angegriffen, da ich 4½ gr zurückerhielt, die als völlig rein bezeichnet werden konnte. Seltsam ist, dass gerade diese Säure nicht angegriffen wird, während z. B. die Säure III, wie ich durch Versuche feststellte, sofort unter völliger Zerstörung oxydiert wird. Ich benutzte dies Verhalten der Chromsäure zur Reinigung der Säure IV und zur Unterscheidung von Säure III.

Reinigung der Amidophenolsulfonsäure IV.

Ich suspendierte 20 gr Säure IV unter Rühren in Wasser und gab dann 1 gr in etwas Wasser gelöste Chromsäure hinzu. Nach 10 Minuten wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und die Säure bei 100° getrocknet. Ich erhielt 18½ gr reine Amidophenolsulfonsäure IV.

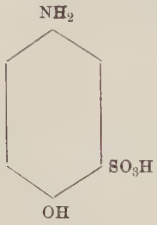
B) mit Permanganat.

Ich löste 10 gr Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser und gab unter Rühren 10 gr Amidophenolsulfonsäure IV in

kleinen Portionen hinzu. Die rote Farbe des Permanganats verschwand bald und es schieden sich braune Massen von Mangansuperoxyd aus. Nach dem Filtrieren erhielt ich eine gelbe Lösung, in der ich neben unveränderter Amidophenolsulfonsäure IV und einer braunen Schmiere nur Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelsäure nachweisen konnte. Ausserdem hatte sich etwas Mangansalz gebildet. Mit Aether liess sich nichts ausziehen und aliphatische Körper konnte ich nicht isolieren. Es muss demnach ein vollkommener Zerfall des Benzolringes eingetreten sein.

Amidophenolsulfonsäure I.

Die Amidophenolsulfonsäure I hat die Konstitution



Die ersten Arbeiten über sie sind von J. Post[1]) und von Schmitt und Bennewitz[2]) gemacht worden, die sie durch Erwärmen von para Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure, durch Reduktion von 4 Nitrophenol 2 sulfonsäure und aus Chinonchlorimid und Natriumbisulfit darstellten. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhielten sie die Säure in Form von feinen, weichen, atlasglänzenden Nadeln mit 1 Molecül Wasser. Für meine Arbeiten benutzte ich technisch hergestellte Säure. Durch Umkristallisieren aus viel Wasser reinigte ich mir eine kleine Menge, um sie durch einige Reaktionen zu charakterisieren.

Die Säure ist etwas in Wasser löslich, leichter in heissem, aber unlöslich in Alkohol. Sie ist nicht schmelzbar und verliert bei 100° das Kristallwasser. Mit Eisenchlorid und Salzsäure erhitzt, gibt sie den charakteristischen Chinongeruch. Mit wenig Eisenchlorid in wässriger Suspension versetzt, zeigt sich eine violette Färbung. Als Amidophenol reduziert sie Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

[1]) J. Post, B. 6, 399 und Ann. 205, 49.

[2]) Schmitt und Bennewitz, J. f. pr. Ch. (2) 8, 51.

Sie ist nur eine schwache Säure, denn, obwohl sie sich in Alkalien löst, sind ihre Salze recht unbeständig. Schon schweflige Säure vermag die Amidophenolsulfonsäure I aus ihren Salzlösungen auszutreiben.

Ein Mittel, das schnell erlaubt, die Säure I von ihren Isomeren zu unterscheiden, fand ich in folgender Reaktion, die wahrscheinlich auf der Bildung eines Indophenolfarbstoffes beruht.

Wenn ich Amidophenolsulfonsäure I mit meta Amidophenol in ammoniakalischer Lösung zusammenbrachte und zu der Lösung wenig Chlorkalklösung zutropfen liess, erhielt ich sofort einen prachtvollen violetten Farbstoff, der aber nach einiger Zeit sich zersetzte. Die Säuren II, III und IV geben diese Reaktion nicht. Vielleicht gibt aber 4 Amidophenol 3 sulfonsäure einen ähnlichen Farbstoff. Wenn ich anstatt meta Amidophenol deren Sulfosäuren, wie die Säuren III und IV nahm, so erhielt ich einen stahlblauen Farbstoff, der sich auch bald zersetzte. Man kann dadurch die meta Amidophenolsulfonsäuren von den ortho Amidophenolsulfonsäuren unterscheiden.

Reinigung der Amidophenolsulfonsäure I.

In grösseren Mengen ist die Umkristallisation aus Wasser wegen der geringen Löslichkeit mit Schwierigkeiten verknüpft. Gattermann[1]) nimmt eine Natriumacetatlösung, aus der man die Säure in langen feinen Nadeln bekommt, doch ist die Ausbeute nicht hoch genug, da die Löslichkeit der Säure in der Natriumacetatlösung ziemlich beträchtlich ist. Noyes und Dorrance[2]) reinigten die Säure durch Auflösen in Sodalösung und sofortiges Ausfällen mit Salzsäure. Doch bekommt man so erst nach mehrmaligen Operationen ein einigermassen reines Produkt, weshalb auch diese Methode nicht sehr zu empfehlen ist. Daher suchte ich nach einem neuen Verfahren und fand ein solches in der Behandlung der Säure I mit

[1]) Gattermann, B. 27, 1938.
[2]) Noyes und Dorrance B. 28, 2351.

kochender Natriumbisulfitlösung, wodurch ich die Säure sowohl in reinem, kristallisiertem Zustande, als auch in guter Ausbeute erhielt.

Ich erhitzte 20 gr rohe Amidophenolsulfonsäure I mit 3 gr Natriumbisulfit und 200 ccm Wasser zum Sieden. Nach 10 Minuten langem Kochen liess ich erkalten und filtrierte dann ab. Ohne in Lösung zu gehen, hatte sich die undeutlich kristallinische Säure in schöne, weisse, kleine Prismen umgewandelt. Die Ausbeute betrug 16 gr. Wie eine Analyse ergab, war völlig reine Amidophenolsulfonsäure I entstanden.

Folgende Werte wurden erhalten:

0,1674 gr Substanz gaben 11,2 ccm N bei 723 mm und 23°

Gefunden 7,16% N

Berechnet für $C_6H_7O_4N$ S 7,41% N

0,1936 gr Substanz gaben 0,2435 gr Ba SO_4

Gefunden 17,27% S

Berechnet 16,93% S

Kristallwasser war nicht vorhanden. Vielleicht sind diese Kristalle identisch mit denen, die Post[1]) als kleine Würfel bezeichnet und die auch kein Kristallwasser besitzen sollen. Eine mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Kristalle, unter denen sich viel Zwillinge befanden, dem monoklinen System angehören.

Wenn die rohe Säure in Alkalien unlösliche Stoffe enthält, so ist dieser Reinigung ein Umfällen aus Sodalösung vorauszuschicken, um ein reines Produkt zu erhalten.

Die Ursache dieser eigenartigen Reinigungsmethode konnte ich nicht ermitteln, ein Einblick in die Umwandlung könnte vielleicht durch ein heizbares Mikroskop erhalten werden. Für sich allein mit Wasser erhitzt, findet keine Umwandlung der Säure statt.

Darstellung von Salzen der Amidophenolsulfonsäure I.

Zunächst versuchte ich, Alkalisalze darzustellen. Trotz aller Bemühungen gelang es mir nie, die Salze in reiner oder ziemlich reiner Form zu erhalten. Nur kohlschwarze Massen

[1]) Post, B. 6, 399.

waren das Resultat, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol vollkommen unlöslich waren. Dann stellte ich das schon von Bennewitz[1]) gefundene Baryumsalz dar.

A) Baryumsalz.

Ich löste 6 gr Amidophenolsulfonsäure I in 10 ccm Ammoniak (10%) und 20 ccm Wasser und gab zu dieser Lösung, die filtriert wurde, 25 ccm Baryumchloridlösung (244 gr in 1000 ccm Wasser). Nach einigen Minuten schied sich das Salz in kleinen, flachen, glänzenden, schwachbräunlichen Kristallen ab, die abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in Wasser und besitzt kein Kristallwasser. Eine Baryumbestimmung ergab

0,1663 gr Substanz gaben 0,1181 gr Ba SO_4
Gefunden 40,5% Ba
Berechnet 40,5% Ba.

B) Strontiumsalz.

Ich löste 5 gr Amidophenolsulfonsäure in 10 ccm Ammoniak (10%) und 20 ccm Wasser und gab 5 gr Strontiumnitrat hinzu. Nach zweistündigem Stehen filtrierte ich die ausgeschiedenen Kristalle ab, die aus ziemlich grossen braunen Prismen und Drusen bestanden. Ihre braune Farbe scheint von Zersetzungserscheinungen herzurühren, denn dort, wo die Kristalle an der Wand der Kristallisierschale gesessen hatten, waren sie grau und zeigten deutlich ihr strahliges kristallinisches Gefüge. Nach dem Pulverisieren zeigte das Salz eine hellbräunliche Farbe. Das Salz ist in Wasser ziemlich gut mit brauner Farbe löslich. Fast unlöslich in Alkohol. Ein Umkristallisieren aus Wasser zeigte, dass die Zersetzung nur weiter vorschreitet, ohne von zugesetzten Reduktionsmitteln aufgehalten werden zu können. Eine Analyse ergab, dass das Salz mit 2 Molecüle Wasser kristallisiert.

0,8637 gr verloren beim Erhitzen auf 125° 0,0884 gr Wasser
Gefunden 10,3% H_2O
Berechnet für 2 H_2O 11,6% H_2O

[1]) Bennewitz, J. f. pr. Ch. 8, 51.

0,4866 gr Substanz (getrocknet bei 125°) gaben 0,3005 gr $SrSO_4$

Gefunden 29,46% Sr

Berechnet 31,87% Sr

Aus der Analyse ergibt sich, dass das Salz nicht rein ist und dass, da der Strontiumgehalt zu niedrig ist, Zersetzungsprodukte der Säure sich dem Salz beigemengt haben.

An der zunehmenden Löslichkeit von Baryumsalz zum Strontiumsalz konnte ich annehmen, dass das Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich sein würde. Das Experiment bestätigte diese Vermutung, sodass das Calciumsalz nicht darstellbar war. Ebenso war das Magnesiumsalz in Wasser leicht löslich. Dagegen gelang es mir, ein Bleisalz darzustellen.

C) Bleisalz.

Zu einer Lösung von 6 gr Amidophenolsulfonsäure I, 10 ccm Ammoniak (10%) und 20 ccm Wasser, gab ich 85 ccm einer Bleiacetatlösung (111 gr in 1000 ccm Wasser). Sofort fiel ein weisser, gegen oxydierende Einflüsse sehr beständiger Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich winzige, kleine Kriställchen. Das trockene Produkt hatte eine rötliche Färbung.

Eine Bleibestimmung ergab

0,2161 gr gaben 0,1975 gr $PbSO_4$

Gefunden 62,4% Pb

Berechnet 52,5% Pb

Das erhaltene Bleisalz war also stark basisch, womit sich auch die grosse Beständigkeit erklären lässt.

Diazoverbindung der Amidophenolsulfonsäure I.[1])

Zu 10 gr Amidophenolsulfonsäure I in 100 ccm Wasser gab ich 10 gr konzentrierte Salzsäure und diazotierte unter Eiskühlung und Rühren mit 4 gr zuvor in Wasser gelöstes Natriumnitrit. Die Diazotierung ging nur langsam vor sich und erst nach einiger Zeit schied sich die Diazoverbindung als ein Körper von grauer Farbe ab. Ein Teil wurde abfiltriert

[1]) Bennewitz, J. f. pr. Ch. 8, 51.

und auf Tonteller getrocknet. Auch im trocknen Zustande erwies sich die Diazoverbindung als sehr wenig explosiv, sie verbrannte beim Erhitzen unter Zurücklassung von schwammiger Kohle. Diese Diazoverbindung bildete das Zwischenprodukt zu mehreren von mir dargestellten Azofarbstoffen.

Azofarbstoffe aus Amidophenolsulfonsäure I.

Um zu prüfen, ob ich mit Azofarbstoffen vom Typus: diazotierte Amidophenolsulfonsäure I + Phenol Chrombeizen auf Wollfasern erzeugen könnte, stellte ich drei Azofarbstoffe dar. Beim ersten verwandte ich ein reines Phenol: β Naphtol, beim zweiten eine Sulfosäure eines Phenols: R = Säure ($\beta^1\beta^2\beta^3$ Naphtoldisulfosäure), beim dritten ein Amidophenol: H = Säure (α^1Amido α^4naphtol $\beta^2\beta^3$disulfosäure). Diese Farbstoffe sind schon in dem Patent des Peter Griess (D.R.P. 3224) enthalten, der selber den erstgenannten Farbstoff, der eine historische Bedeutung als erster roter Azofarbstoff besitzt, dargestellt hat. Die Farbstoffe wurden in bekannter Weise wie folgt dargestellt:

10 gr Amidophenolsulfonsäure I diazotierte ich auf die oben beschriebene Weise und liess diese Diazolösung in eine Lösung von 7,2 gr β Naphtol (resp. 20 gr R = Salz, 18 gr H = Säure) und 5 gr Natriumhydroxyd (resp. 5 gr Natriumkarbonat) und 300 gr Wasser unter Rühren langsam eintropfen. Der gebildete Farbstoff wurde heiss filtriert und, wenn nötig, mit Kochsalz ausgesalzen.

Farbstoff	Farbe des trockenen Farbstoffs:	Farbe in Wasser:	Farbe auf der Wollfaser
mit β = Naphtol	braunschwarz	carmoisinrot	orange
mit R = Salz	schwarz	violett	ziegelrot
mit H = Säure	schwarz	stahlblau, verdünnt violett.	violett.

Die Farbversuche auf Wolle wurden in einem 3%igen (auf Wolle bezogen) schwefelsauren und 15%igen Glaubersalz-Bade ausgeführt. Das Nachchromieren wurde in einem 3%igen Kaliumbichromat und in einem 3%igen Chromfluorid-Bade vorgenommen. Nach einer $^1/_2$ stündigen Einwirkung zeigte sich, dass Bichromat den Farbstoff auf der Faser völlig zerstört hatte, während Chromfluorid eine etwas dunklere Nuance erzeugt, die aber an Feurigkeit der Farbe beträchtlich eingebüsst hatte. Ich musste daraus den Schluss ziehen, dass eine Chrombeize nicht stattgefunden hatte und dass diese Farbstoffe keine Chromlacke geben.